

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：51501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03871

研究課題名(和文) イオン液体/ポリマーブラシ複合表面の低摩擦摺動メカニズム解明とその実用化

研究課題名(英文) Elucidation of low friction mechanism of ionic liquid / polymer brush composite surface and its practical application

研究代表者

佐藤 貴哉 (Sato, TAKAYA)

鶴岡工業高等専門学校・創造工学科 化学・生物コース・教授

研究者番号：30399258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：ソフトマテリアルでありながら低い摩擦係数と高い耐久性を有するイオン液体型濃厚ポリマーブラシ表面を開発し、その低摩擦特性を明らかにした。濃厚ポリマーブラシの実用性を向上する方法として、摺動面でのその場ポリマーブラシ重合法を開発した。その場重合で形成したブラシ表面は、従来法による表面と何ら変わらない低摩擦特性を示した。新しい低摩擦材料として、ダブルネットワークイオンゲルを開発した。このゲルはその強靭性と高温あるいは減圧下でも低摩擦特性を維持できる極めてタフな低摩擦材料と成ることが明らかになり、いくつかの新規な低摩擦摺動システムが開発出来た。

研究成果の概要(英文)：We developed an ionic liquid type concentrated polymer brush (CPB) surface with very low coefficient of friction and high durability. Its low friction characteristics and the lubrication mechanism of ionic liquid were evaluated by a friction measurement and a resonance shear measurement. As a method to improve the practicality of CPB, in situ polymer brush polymerization on a surface was developed. The brush surface formed by in-situ polymerization showed low friction characteristics. And we developed a double network ion gel (DNGEL) as a new low friction material. The DNGEL is a very tough low friction material that can maintain its toughness, high temperature or low friction characteristics even under reduced pressure. In this study, we developed several new low friction materials.

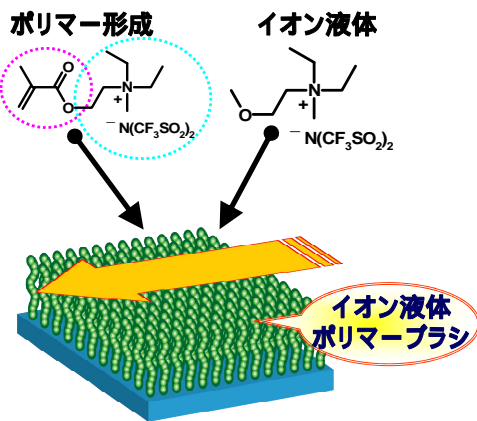
研究分野：高分子化学

キーワード：機能高分子化学 繊維化学 エネルギーデバイス トライボロジー イオン液体 材料化学

1. 研究開始当初の背景

我々を含む複数の研究グループにより、表面開始リビングラジカル重合(SILRP)の手法を用い、分子鎖長の揃ったポリマーブラシが高密度に密植されたナノブラシ表面の構築技術が確立された。そのグラフト密度は0.1 polymer chain / nm² 以上で、一般的な準希薄ブラシの10倍以上の値である。溶媒で膨潤された濃厚ポリマーブラシ表面同士の境界摩擦(ブラシ面/ブラシ面摩擦)においては、準希薄ブラシ表面間の場合に比べて動摩擦係数が著しく低いことが知られている。これは膨潤ブラシ層の濃厚系ゆえの大きな浸透圧が荷重を支えることに加え、高度に延伸された分子鎖形態ゆえにブラシ鎖相互貫入が抑制されたためと考察出来る(原子間力顕微鏡によるナノトライボロジー測定結果)。

さらに我々は、重合性官能基を有するイオン液体(イオン液体モノマー)に表面開始リビングラジカル重合を適用して得られるイオン液体型ポリマー濃厚ブラシ(以下ILナノブラシ)を合成した。ILナノブラシをイオン液体に膨潤させたイオン液体型の濃厚ポリマーブラシシステムは、高い耐熱性と無揮発性を有することから、極めて実用性の高い低摩擦システムが構築できると予想できた。我々は、ILナノブラシと未処理シリカボールを用いたBall on Disk型摩擦試験機を用いたマクロ測定でも低い摩擦係数を確認した。特にブラシ面に対抗する摺動面を分子レベルで平滑化することにより、(最大高さ粗さ(Ry)=2.4 nm) $\mu < 10^{-3}$ の極めて低い摩擦係数が得られることを確認し、荷重10N(最大15Nまで確認:図2)、同一場所での1500サイクルに及ぶ摩擦試験においてもその低摩擦係数は保たれる極めて実用性の高い濃厚ブラシ摺動システムを開発した。



2. 研究の目的

本研究では、このILナノブラシ/イオン液体複合表面に関して、(1)低摩擦発現メカニズムの解明、(2)ILナノブラシおよびイオン液体の構造設計による低摩擦特性の更なる向上、(3)さらに実用性の高い低摩擦表面の開発

を目標とした。

3. 研究の方法

3-1. SFAを用いたイオン液体のナノ空間における力学特性(摩擦特性)解析

SFAでは表面に働く力の距離依存性を10nNオーダーの分解能で直接測定できる。二つの表面間の距離をnmレベルで連続的に変えて制御、測定可能という特徴に加えて、ずり力測定機構を組み込んだ装置が開発され、東北大学の栗原らは、nm厚さの液体の粘性、摩擦、潤滑を評価している。シリカ表面間にイオン液体(DEME-TFSI)を挟んで測定した。

3-2. イオン液体型ポリマーブラシのその場合合成法の開発。

種々の形状を有する摺動面にその場でイオン液体型濃厚ブラシを付与する技術の開発を行った。

3-3. イオン液体ダブルネットワークゲル摺動特性。

イオン液体の不揮発性とゲルを用いた低摩擦摺動特性を併せ持つロバスト性の高い低摩擦ゲルの開発を行った。

3. 研究成果

4-1. シリカ表面間の脂肪族系イオン液体の潤滑特性評価

Ball on Plate型摩擦試験装置を用いてシリカ表面間に挟まれた脂肪族四級アンモニウム塩型イオン液体(DEME-TFSI, DEME-BF₄)の潤滑性能を評価した。

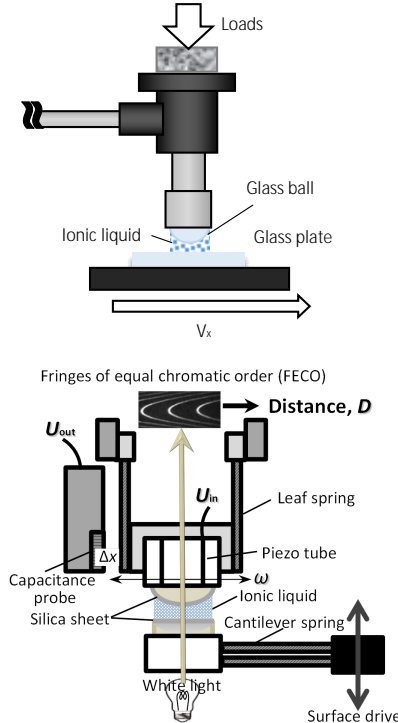
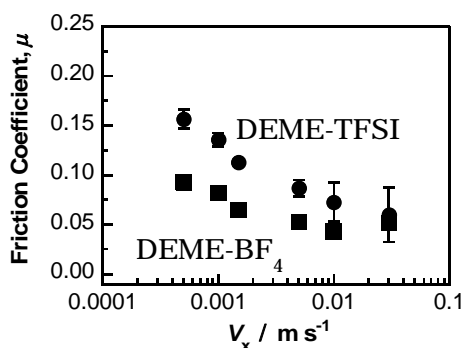


図. 摩擦係数を測定するためのトライボテスター(上)と共振ずり測定装置の概念図

また同じイオン液体をシリカ表面間に挟み、表面間距離 D を制御しながら共振ずり測定を行い、得られた共振カーブのピーク周波数と強度の変化から、ナノ空間に閉じ込められたイオン液体の特性を評価した。摩擦試験装置からは、196 mN の荷重において DEME-TFSI より DEME-BF₄ のほうが小さい動摩擦係数を示し (Fig. 3)、荷重を増加させてもその序列を維持した。BF₄ が潤滑剤として優れていることが判明した。共振ずり装置を用いた評価では、DEME-TFSI、-BF₄ 共に摩擦面間隔 ca. 2 nm でイオン液体分子の構造形成が観察され、その後負荷をかけ続けてもその構造はシリカ表面から排斥されずに表面間に存在した。物理モデル³⁾ に基づいた解析から表面間距離 2 nm においては、DEME-BF₄ の粘性率は-TFSI の 1/10 以下であることが明らかとなった。摩擦測定と共振ずり測定の結果から、荷重をかけ続けてもシリカ表面間から排斥されずに残存しているイオン液体構造物の低粘性率が DEME-BF₄ の低い摩擦係数発現に寄与していることが示唆された。



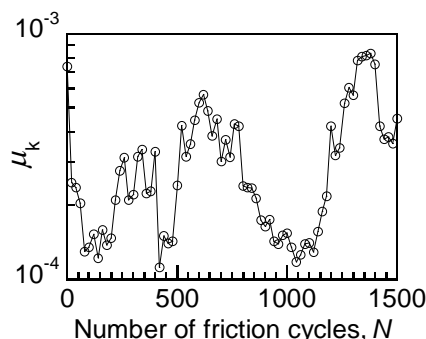
図．ガラスボールとガラス面の間隙におけるイオン液体の摩擦係数と摺動速度の関係

・イオン液体型ポリマーブラシと平滑シートを複合した摺動面の摩擦特性について。

表面開始リビングラジカル重合により形成される濃厚ポリマーブラシは均一かつ高密度に配列したポリマー鎖の集合体である。これまでにポリマーブラシ界面において超低摩擦特性 (摩擦係数 $< 10^{-3}$) の発現が報告されている⁴⁾ が、ブラシ-ブラシ間のみに限定されていること、膨潤剤の揮発による低摩擦特性の喪失が実用化における課題となっている。そこで本研究ではイオン液体を膨潤剤とするイオンブラシ平面(ILPB)を形成し、対向摺動面に平滑ガラスシートを利用した新しい低摩擦摺動システムを開発した。

荷重 4.9 N、滑り速度 1.0 mm/sec の条件下で測定した平滑ガラス球/ILPB および平滑ガラス球/Si 基板において、平滑ガラス球/Si 基板界面では 0.5 N 程度の摩擦力が観測されたのに対し、平滑ガラス球/ILPB 界面では動摩擦力がほとんど観測されず、ブラシ-ブラシ間に匹敵する低摩擦特性 ($\mu_k \sim 10^{-4}$) が得られた。この低摩擦特性が 14.7 N の高負荷条件下でも維

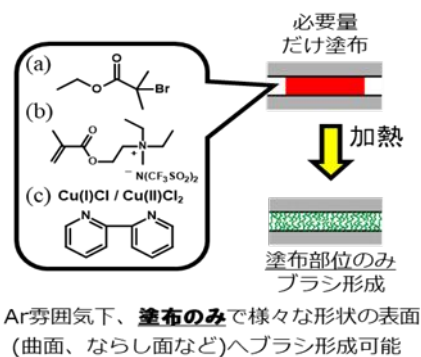
持されることを確認し、荷重 9.8 N、滑り速度 10 mm/sec の条件下で 1500 回の摺動後も低摩擦特性を維持可能であることが判明した。ILPB と平滑ガラスシートを活用することで、高荷重条件下でも安定な低摩擦摺動面を構築可能であることを見いだした。



図．摩擦係数と摩擦回数との関係

4-2. イオン液体型ポリマーブラシのその場合合成

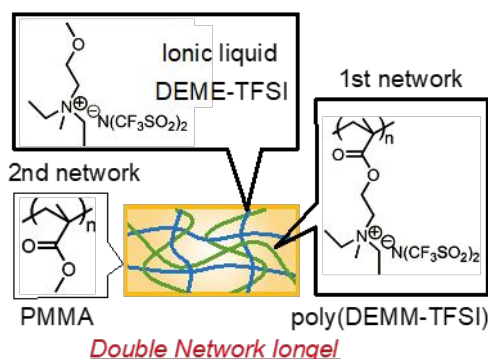
低コストで生産可能な CPB 形成方法として、液膜重合技術を基盤とする in-situ ブラシ合成法を確立した。本研究で想定する CPB の膜厚は数～数十ミクロンである。言い換えれば、これを形成するのに必要な重合液量は、膜厚に換算すると、多くとも 100 ミクロン程度であり、不揮発性溶媒 (イオン液体) と (必要に応じて) 増粘剤の利用により液膜 (ゲル膜) コーティング層内での重合で、ポリマーブラシを合成できると考えた。我々は、イオン液体にモノマーを溶解した重合液をアルゴン雰囲気下で塗布・加熱するだけで、様々な形状の表面 (曲面, 多孔質内壁など) へ種々のブラシ形成を可能とする技術を開発した³⁾。この方法で、従来のポリマーブラシと同じ品質で膨潤膜厚が 1 μm 程度のイオン液体型ポリマーブラシを形成できることを確認した。均一な大面積ブラシ表面を形成する汎用的な技術と言え、ポリマーブラシ製造コストを大幅に削減できると考えている。



図．イオン液体型ポリマーブラシのその場合合成法

4-3. イオン液体ダブルネットワークゲルの成とその低摩擦特性

柔軟性と高反発・高弾性に由来する強靭さ（レジリエンシー）を有し、低摩擦特性を示すいくつかの高強度ゲルも、SRT 材料として有望である。二種類の互いに異なる性質のポリマーネットワークを相互侵入網目構造で組み合わせたダブルネットワークゲル（DNゲル）は、高い物理強度と低摩擦特性（ $\mu_k = 10^{-1} \sim 10^{-2}$ ）を発現することが知られている⁴⁾。しかし機械部品の一部として従来のゲルを使用する場合、水の揮発による摩擦係数の変動が大きく、安定した低摩擦特性を維持することが難しかった。そこで、我々はイオン液体型ポリマーをゲル骨格に組み込み、耐熱性と不揮発性に優れたイオン液体を膨潤剤とするダブルネットワークイオンゲル（DN イオンゲル）を開発した。このゲルは極めて高い圧縮強度（30MPa）を有し、常温のみならず 80℃ においても極めて低い摩擦係数（ $\mu_k = 0.007$ ）を安定して発現し、且つ真空条件下でも同様の低摩擦特性を示した。併せて金属やガラス表面へ共有結合でゲルを固定する方法も開発できたので、ゲルの摺動部材としての適用範囲が拡大し、その実用性を増大できたと考えている。



図．イオン液体ポリマーからなる低摩擦ダブルネットワークイオンゲルの組成

4. まとめ

ソフトマテリアルでありながら低い摩擦係数と高い耐久性を有する濃厚ポリマーブラシ表面の実用性を向上する方法として、摺動面でのその場ポリマーブラシ重合法を開発した。その場重合で形成したブラシ表面は、従来法による表面と何ら変わらない低摩擦特性を示した。新しい低摩擦材料として、ダブルネットワークイオンゲルを開発した。このゲルはその強靭性と高温あるいは減圧下でも低摩擦特性を維持できる極めてタフな低摩擦材料と成ることが明らかになった。新しいSRT材料、新規な低摩擦摺動システムが開発出来た。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計7件)

Shigeharu Ito, Toshiyuki Mori, Pengfei Yan, Graeme Auchterlonie, John Drennan, Fei Ye, Keisuke Fuganeae and Takaya Sato, High electrical conductivity in Ba₂In₂O₅ brownmillerite based materials induced by design of a Frenkel defect structure, RSC Advances, Issue8, 2017, 4688-4696
DOI: 10.1039/c6ra27418h

Keita Sakakibara, Hideki Kagata, Norio Ishizuka, Takaya Sato and Yoshinobu Tsujii, Fabrication of surface skinless membranes of epoxy resin-based mesoporous monoliths toward advanced separators for lithium ion batteries, Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5, 6866-6873
DOI: 10.1039/c6ta09005b

Hiroyuki Arafune, Saika Honma, Takashi Morinaga, Toshio Kamijo, Miki Miura, Hidemitsu Furukawa, Takaya Sato, Highly Robust and Low Frictional Double-Network Ion Gel, Advanced Materials Interfaces, Volume4, Issue9, 2017, 1700074
DOI: 10.1002/admi.201700074

Ahmed K., Watanabe Y, Higashihara T, Arafune H, Kamijo T, Morinaga T, Sato T, Makino M, Kawakami M, Furukawa H, Investigation of mechanical properties and internal structure of novel ionic double-network gels and comparison with conventional hydrogels, Microsystem Technologies, 22 (1), 2016, 17-24
DOI:10.1007/s00542-015-2630-4

Takashi Morinaga, Saika Honma, Takeo Ishizuka, Toshio Kamijo, Takaya Sato, and Yoshinobu Tsujii, Synthesis of Monodisperse Silica Particles Grafted with Concentrated Ionic Liquid-Type Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Use as a Solid State Polymer Electrolyte, Polymers 2016, Volume 8, Issue 4, 146
DOI:10.3390/polym8040146

Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Yoshinobu Tsujii, A Robust Lubrication System Using an Ionic Liquid Polymer Brush, Adv. Mater. Interfaces 2015, 1500187R2, Volume 2, Issue 15, 1500187
DOI: 10.1002/admi.201500187

Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Masaya Hino, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara, Lubrication Properties of Ammonium-Based Ionic Liquids Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurements, *Langmuir*, 31(49), 2015, 13265-13270
DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03354

〔学会発表〕(計 35 件)

T. Sato, New Solid Polymer Electrolyte Including Ionic Liquid for High Voltage Capacitor, 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry, 2017

Michel BELIN, Hiroyuki ARAFUNE, Toshio KAMIJO, Takaya SATO and, Joël PERRET-LIAUDET, Low friction, lubricity and durability of polymer brushes coatings, characterized thanks to the relaxation tribometer technique, World Tribology Congress, 2017

Takaya Sato, Ionic liquid and polymer composite as new functional materials, Auckland & Tsuruoka Research Meeting, Session Advanced Material, 2017

T. Morinaga, C. Zhang, R. Shomura, S. Honma, S. Marukane, T. Sato: Characteristics of Ionic Liquid-type Anionic Polymer Synthesized by Living Radical Polymerization, IUMRS-ICAM 2017, Devices and Systems, 2017

R. Shomura, T. Morinaga, N. Matsumoto, S. Honma, K. Takahashi, T. Mori, Y. Tsujii, T. Sato, Proton Conductivity in Nano-Architecture Electrolyte Composed of PSiPs under Water-Free Conditions, IUMRS-ICAM 2017, Design of Advanced Fuel Cell Materials, 2017

Takaya Sato, Highly robust and low frictional double network ion gels, EMN Meeting on Soft Materials, 2017

Dai Xuan Trinh, Takashi Morinaga, Takaya Sato, Toshiaki Taniike, Synthesis of Poly(ethylene glycol) methacrylate-grafted, UiO-66 nanoparticles and application for new composite membranes, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017

荒船博之, 本間彩夏, 上條利夫, 森永隆志, 佐藤貴哉, 中野健, 辻井敬巨, イオン液体型

濃厚ポリマーブラシと平滑ガラスの複合系における潤滑特性, トライボロジー会議 2017 春 東京, 2017

辻井敬巨, 許書堯, 森木吉人, 中島悠貴, 榊原圭太, 佐藤貴哉, 中野健, イオン液体中における厚膜濃厚ポリマーブラシの潤滑機構, トライボロジー会議 2017 春 東京, 2017

佐藤涼, 高橋健太郎, 本間彩夏, 森永隆志, 佐藤貴哉, イオン液体とブロックポリマーを用いた構造タンパク質複合材料の開発, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 2017

荒船博之, 本間彩夏, 上條利夫, 森永隆志, 佐藤貴哉, ロバストな低摩擦系を指向したイオン液体型濃厚ポリマーブラシと平滑膜の複合, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 2017

石黒達也, 荒船博之, 上條利夫, 本間彩夏, 森永隆志, 佐藤貴哉, イオン液体型濃厚ポリマーブラシ/ポーラスアルミナ複合系における潤滑特性評価, 平成 29 年度繊維学会年次大会, 2017

森永隆志, 正村亮, チョウ チョウフ, 本間彩夏, 丸金祥子, 佐藤貴哉, Synthesis of ionic liquid-type polymer brush by living radical polymerization and its use for electrochemical devices, 平成 29 年度化学系学協会東北大会, 2017

伊藤滋啓, 佐藤貴哉, 鈴木彰, アンドリードニク, 伊坂紀子, 森利之, Formation of the anode reaction active site by addition of mixed conducting brownmillerite promoter, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

佐藤涼, 高橋健太郎, 本間彩夏, 山口望美, 上條利夫, 森永隆志, 佐藤貴哉, Development of engineered spider silk protein-based composites combined with ionic liquids, 第 27 回日本 MRS 年次大会

森永隆志, 本間彩夏, 正村亮, 上條利夫, 佐藤貴哉, Synthesis of monodisperse silica particles grafted with concentrated ionic liquid-type polymer brushes by surface-initiated atom transfer radical polymerization, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

正村亮, 森永隆志, 佐藤里菜, 松本名央子, 井本恵美, 本間彩夏, 高橋研一, 森利之, 辻井敬巨, 佐藤貴哉, Development and interface design of novel ion conductive material composed of ionic liquid polymer, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

佐藤貴哉, 森永隆志, 上條利夫, 荒船博之, 本間彩夏, Application of poly(ionic liquid) / ionic liquid composite as low friction materials, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

上條利夫, 鈴木貴斗, 荒船博之, 森永隆志, 佐藤涼, 佐藤貴哉, Tribological properties of ammonium based ionic liquids lubricants in a hydrophilic/hydrophobic smooth tribopair surfaces, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

山下明哉, 佐藤司, 菅原叶夢, 佐藤慶, 佐藤貴哉, 櫻井憲一, Deodorant material for life smell using heat-treated bamboo, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

21 荒船博之, 本間彩夏, 森永隆志, 上條利夫, 中野健, 辻井敬巨, 佐藤貴哉, Development of low frictional systems using ionic liquid-type concentrated polymer brushes, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

22 金内理矩, 本間彩夏, 正村亮, 森永隆志, 佐藤貴哉, Development and ionic conductivity of the ionic-liquid based polymer electrolytes using ionic liquid-type polymer grafted silica particles with various silica core diameters, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

23 武藤史弥, 上條利夫, 荒船博之, 佐藤貴哉, Lubrication properties of double network gel substituted by a hydrophilic ionic liquid, 第 27 回日本 MRS 年次大会, 2017

24 Arafune Hiroyuki, Toshio Kamiyo, Takashi Morinaga, Saika Honma, Miki Miura, Takaya Sato, Lubrication properties of double network ion gel, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016

25 矢萩諭紀, 森永隆志, 荒船博之, 佐藤貴哉, イオン液体を用いたダブルネットワークゲルの合成とその物理化学特性, 第 65 回高分子学会年次大会, 2016

26 H. Arafune, T. Kamiyo, T. Morinaga, S. Honma, T. Sato, A Robust Lubrication System Based on Ionic Liquid Polymer Brushes, 2016 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, 2016

27 T. Sato, Hiroyuki Arafune, Saika Honma, Toshio Kamiyo, and Takashi Morinaga, A Novel Highly Resilient Double Network

Ionic Gel for Low Friction Material, 2016 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, 2016

28 T. Kamiyo, H. Arafune, T. Morinaga, T. Sato, M. Hino, M. Mizukami, K. Kurihara, Macro- and nanolubrication properties of Ionic liquids as lubricants Confined between Silica Surfaces, 2016 6th International IUPAC Conference On Green Chemistry, 2016

29 荒船博之, 上條利夫, 森永隆志, 本間彩夏, 佐藤貴哉, 水上雅史, 栗原和枝, イオン液体を内包するダブルネットワークゲルの潤滑特性, 日本分析化学会, 第 65 年会, 2016

30 荒船博之, 本間彩夏, 森永隆志, 上條利夫, 佐藤貴哉, イオン液体を内包するダブルネットワークゲルの潤滑特性解析, 平成 28 年度 繊維学会秋季研究発表会, 2016

③①～③⑤ 詳細略

[図書](計 1 件)
Toshio Kamiyo, Hiroyuki Arafune, Takashi Morinaga, Takaya Sato and Kazue Kurihara, InTech-Open Access Publisher, Behavior of Ionic Liquids under Nanoconfinement Greatly Affects Actual Friction, 2017

[産業財産権]
出願状況(計 3 件) 詳細略

[その他] <http://ts.tsuruoka-nct.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 貴哉 (SATO, Takaya)
鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・
化学生物コース・教授
研究者番号: 30399258

(2) 研究分担者

上條 利夫 (KAMIJO, Toshio)
鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・
化学生物コース・教授
研究者番号: 00588337

(3) 研究分担者

森永 隆志 (MORINAGA, Takashi)
鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・
化学生物コース・教授
研究者番号: 30467435